

Alkenols (I) and process for their preparation, utilisation of (I) as fragrances and/or aromatic compounds, as well as a fragrant and/or aromatic composition containing (I).

Patent number: EP0045453
Publication date: 1982-02-10
Inventor: KAISER ROMAN; LAMPARSKY DIETMAR DR
Applicant: GIVAUDAN & CIE SA (CH)
Classification:
- international: **A23L1/226; C07C29/40; C07C33/03; C11B9/00; A23L1/226; C07C29/00; C07C33/00; C11B9/00;** (IPC1-7): C07C33/03; A23L1/221; A61K7/46; C07C29/40; C11B9/00
- european: A23L1/226B4; C07C29/40; C07C33/03; C11B9/00B4
Application number: EP19810105836 19810723
Priority number(s): CH19810003996 19810617; CH19800005839 19800731

Also published as:



US4585662 (A1)
US4482762 (A1)
ES8203811 (A)
EP0045453 (B1)

Cited documents:



CH554937
DE2725965

Report a data error here

Abstract not available for EP0045453

Abstract of corresponding document: **US4482762**

The invention is concerned with compounds of the formula: I wherein one of the symbols R1, R2 and R3 stands for methyl or ethyl and the others stand for hydrogen and R4 signifies hydrogen or methyl, with the proviso that R4 represents hydrogen when R1 and R2 both represent hydrogen and R3 represents methyl and their use as odorants and flavorants.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 Anmeldenummer: 81105836.1

 Int. Cl.³: **C 07 C 33/03**

C 11 B 9/00, A 23 L 1/221


 Anmeldetag: 23.07.81

A 61 K 7/46, C 07 C 29/40

 Priorität: 31.07.80 CH 5839/80
 17.06.81 CH 3996/81


 Anmelder: L. GIVAUDAN & CIE Société Anonyme
 CH-1214 Vernier-Genève(CH)

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 10.02.82 Patentblatt 82/6

 Erfinder: Kaiser, Roman
 Weidstrasse 6
 CH-8610 Uster(CH)

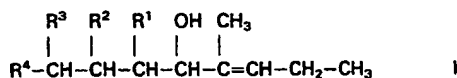
 Benannte Vertragsstaaten:
 CH DE FR GB IT LI NL

 Erfinder: Lamparsky, Dietmar, Dr.
 Sonnhalde 8
 CH-8602 Wangen(CH)

 Vertreter: Lederer, Franz, Dr. et al,
 Patentanwälte Dr. Franz Lederer Reiner F. Meyer
 Lucile-Grahn-Strasse 22
 D-8000 München 80(DE)

 Neue Alkenole (I) und Verfahren zu deren Herstellung, Verwendung von (I) als Riech- und/oder Geschmacksstoffe sowie Riech- und/oder Geschmacksstoffkompositionen mit einem Gehalt an (I).

 Die Erfindung betrifft neue Riech- und/oder Geschmacksstoffe nämlich Verbindungen der Formel



worin eines der Symbole R¹, R² und R³ für Methyl oder Aethyl und die anderen für Wasserstoff stehen und R⁴ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, wobei im Falle R¹ = R² = Wasserstoff und R³ = Methyl, R⁴ Wasserstoff darstellt.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der neuen Alkohole I.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von I als Riech- und/oder Geschmacksstoffe und Riech- und/oder Geschmacksstoffkompositionen, die durch einen Gehalt an Verbindungen I gekennzeichnet sind.

EP 0 045 453 A1

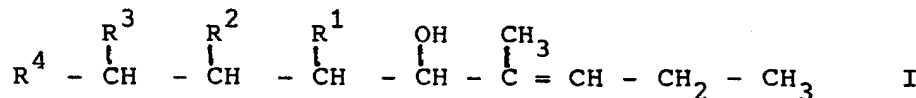
COMPLETE DOCUMENT



5

- 10 Neue Alkenole (I) und Verfahren zu deren Herstellung,
Verwendung von (I) als Riech- und/oder Geschmacksstoffe
sowie Riech- und/oder Geschmacksstoffkompositionen mit
einem Gehalt an (I).

- 15 Die Erfindung betrifft neue Riech- und/oder Geschmacks-
 stoffe. Es handelt sich dabei um die Verbindungen der
 Formel



20

worin eines der Symbole R^1 , R^2 und R^3 für Methyl oder
 Aethyl und die anderen für Wasserstoff stehen und
 R^4 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, wobei im Falle
 $R^1 = R^2 =$ Wasserstoff und $R^3 =$ Methyl, R^4 Wasserstoff
 25 darstellt.

Die Formel soll demgemäss die sekundären C_{10-12} -
 Alkohole:

- 30 3,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol [Ia],
 4-Methyl-3-decen-5-ol [Ib],
 4,6-Dimethyl-3-nonen-5-ol [Ic],
 4-Methyl-3-nonen-5-ol [Id],
 4,7-Dimethyl-3-octen-5-ol [Ie],
 35 4,6-Dimethyl-3-octen-5-ol [If],



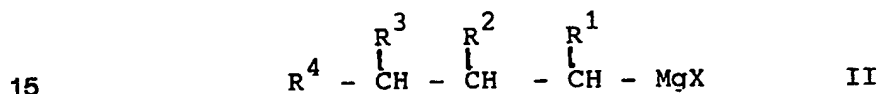
4-Methyl-6-äthyl-3-octen-5-ol [Ig],
 4-Methyl-6-äthyl-3-nonen-5-ol [Ih],
 4-Methyl-7-äthyl-3-nonen-5-ol [Ij],
 4,8-Dimethyl-3-decen-4-ol [Ik],

5 in Form ihrer beiden möglichen Stereoisomeren (cis- bzw. trans-Konfiguration an der Doppelbindung) umfassen.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I.

10

Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Methyl-2-pental mit einer Verbindung der Formel



worin R^1 bis R^4 obige Bedeutung besitzen und X für Halogen steht,
 umgesetzt.

20

Als Halogenide II kommen alle Halogenide in Frage, doch wird vorzugsweise das Bromid verwendet.

Die Umsetzung des Methylpental mit der Verbindung II erfolgt zweckmässigerweise nach den an sich bekannten
 25 Methoden der Grignardreaktion, siehe z.B. Organikum, Org. chem. Grundpraktikum, Nachdruck 15. Auflage, VEB deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, 617 seq.
 Man arbeitet also zweckmässigerweise in Diäthyläther als
 30 Lösungsmittel und bei Temperaturen von ca. 0-35°C.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren fällt I in Form eines Isomerengemischs an, in welchem die trans-Form von I stark überwiegt.

35

Aus wirtschaftlichen Gründen wird man insbesondere dieses Isomerengemisch verwenden.

Die Verbindungen I weisen besondere organoleptische Eigenschaften auf, auf Grund derer sie sich vorzüglich als Riech- und/oder Geschmackstoffe eignen.

- 5 Die Erfindung betrifft demgemäss auch die Verwendung der Verbindungen I als Riech- und/oder Geschmackstoffe.

- Das 3,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol Ia beispielsweise besitzt einen blumigen, fruchtigen und zugleich grün wirkenden
- 10 Geruch mit warmem Unterton, wobei sich im Fond pudrige, an Schokolade erinnernde Nuancen feststellen lassen, währenddem das 4-Methyl-3-decen-5-ol Ib in erster Linie fruchtige und sehr natürlich wirkende Geruchsnoten besitzt, wobei besonders im Angeruch eine angenehm frisch-grüne und zugleich
- 15 an Veilchen erinnernde Note auftritt. Man wird bei beiden Verbindungen u.a. an Grün-Noten erinnert, die man auch bei Margeriten und Tagetes beobachten kann. Diese Noten lassen sich bis jetzt nur schwer durch eine einzelne Substanz verwirklichen. Die z.B. als Inhaltsstoffe von Tagetes
- 20 bekannten Tagetone bzw. Tagetenone sind ausserdem als konjugiert ungesättigte Ketone sehr instabil. Es ist festzuhalten, dass beispielsweise kein rosenartiger Geruch auftritt und sich Ia sowohl wie Ib in ihrem gesamten Geruchsablauf sehr deutlich von bekannten Verbindungen
- 25 ähnlicher Struktur abheben.

- Generell wurde gefunden, dass die Alkohole der Formel I mit 11 Kohlenstoffatomen eine grün-fruchtige Note mit Betonung des fruchtigen Charakters aufweisen, die entsprechenden
- 30 Alkohole mit nur 10 Kohlenstoffatomen (Id-If) hingegen praktisch keinen Fruchtcharakter mehr aufweisen, sondern sich durch intensive frisch-grüne Geruchsnoten ohne blumige Nebennoten auszeichnen.

- 35 Die Verbindungen der Formel I eignen sich aufgrund ihrer natürlichen Geruchsnoten insbesondere zur Modifizierung von bekannten, z.B.

α) blumigen Kompositionen, in denen z.B. die Citrusnoten verstärkt zum Ausdruck kommen sollen (z.B. für Cologne-Typen u.ä., Extraits),

5 β) des weiteren aber auch von fruchtigen, z.B. Typ Himbeere (Extrait-Typen, Komposition der femininen Richtung), von

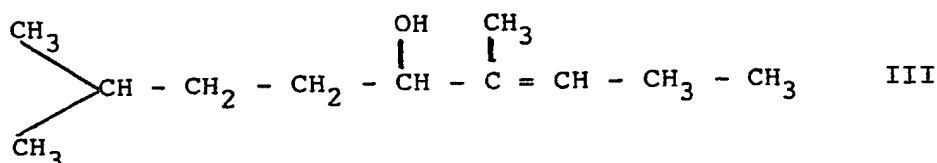
γ) Tabak- und Holzkompositionen, (Extrait-Typen der
10 masculinen Richtung) und schliesslich von

δ) Kompositionen mit grünen Noten, wo insbesondere eine erwünschte Abrundung und harmonisierende Effekte erzielt werden.

15

Geruchlich sehr interessante Effekte werden erzielt, wenn die Verbindung Ia und/oder Ib zusammen mit dem bekannten 2,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol (III), also der Verbindung der Formel

20



25 eingesetzt wird, wobei das Verhältnis von Ia und/oder Ib zu III in einem breiten Bereich variieren kann, also z.B. zwischen 1% Ia und/oder Ib und 99% III (oder umgekehrt) liegen kann.

30 Zwecks Herstellung der Gemische kann Ia und/oder Ib III zugemischt werden, bzw. das für das erfindungsgemässe Verfahren benützte Ausgangsmaterial II kann beliebige Mengen an iso-Amylmagnesiumhalogenid enthalten.

35 Hervorzuheben ist insbesondere die durch die Verwendung der obigen Gemische erzielte aussergewöhnliche Diffusion der Riechstoffkompositionen. Aber auch erhöhte Frische und Natürlichkeit fallen auf.

In diesem Zusammenhang ist überraschend, dass III allein keinerlei organoleptisches Interesse beansprucht, so wird diese Verbindung beispielsweise von Bjelouss, in Ber. 43, 233 (1910) als von fadem Geruch beschrieben.

- 5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung durchgeführte Versuche haben denn auch bestätigt, dass III in der Tat einen äusserst schwachen und nichtssagenden Eigengeruch aufweist. Auch die Bestimmung der Schwellenwerte (threshold value) bestätigt, dass es sich bei I um starke Riechstoffe handelt,
10 bei III um einen schwachen.

Die Verbindungen I verbinden sich mit zahlreichen bekannten Riech- und/oder Geschmackstoffingredienzien natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wobei die Palette der
15 natürlichen Rohstoffe sowohl leicht- als auch mittel- und schwerflüchtige Komponenten, und diejenige der Synthetika Vertreter aus praktisch allen Stoffklassen umfassen kann, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

- 20 - Naturprodukte: Basilikumöl, Baummoos-Absolue, Beifussöl, Bergamotteöl, Cassisknospen-Absolue, Castoreum, Cedernholzöl, Ciste Labdanum, Civette, Corianderöl, Eichenmoos, Elemiöl, Fichtennadelöl, Galbanum, Geraniumöl, Jasmin-Absolue und sein synthetischer Ersatz, Jonquille-Absolue,
25 Labdanum, Lavendelöl, Mandarinenöl, Mastix-Absolue, Palmarosaöl, Patchouliöl, Petitgrainöl, Paraguay, Sandelholzöl, Thymianöl, Weihrauch, Ylang-Ylang-Oel, Zitronenöl, etc.
- 30 - Alkohole: Citronellol, Geraniol, cis-3-Hexenol, Linalool, Phenyläthylalkohol, Rhodinol, Sandela[®] (3-Isocamphyl-5-cyclohexanol), etc.
- 35 - Aldehyde: α -Amylzimtaldehyd, Cyclamenaldehyd, Dodecanal, Heliotropin, α -Hexylzimtaldehyd, Hydroxycitronellal, 2,6,10-Trimethyl-undec-9-en-1-al (Adoxal[®]), Undecanal, ω -Undecylenaldehyd, etc.

- Ketone: Isoraldeine[®] (Isomethyl- α -jonon), α -Jonon, β -Jonon, 3-Prenylisocaranon, Vertofix[®] (= acetyliertes Cedernholzöl), etc.
- 5 - Ester: Amylsalicylat, Benzylacetat, Citronellylacetat, cis-3-Hexenylacetat, cis-3-Hexenylbenzoat, 1-Methyl-2-sec-butylcyclohexylacetat, Methyldihydrojasmonat, Phenoxyäthylisobutytrat, Phenyläthyltiglat, Styrallylacetat, 2,3,6,6-Tetramethylcyclohex-2-en-carbonsäure-äthylester, 3,6,6-Trimethyl-2-äthyl-cyclohexy-2-en-carbonsäure-äthylester, Vetivenylacetat, etc.
- 10 - Verschiedene: Cumarin, Eugenol, Isobutylchinolin, Limonen, p-Menthan-8-thiol-3-on, 1-Methylcyclododecyl-methyläther, γ -Nonalacton, γ -Undecalacton, Ambrettemoschus, Galaxolid[®] (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta- γ -2-benzopyran), Ketonmoschus, Musk 174[®] (12-Oxahexadecanolid), etc.
- 20 Die Verbindungen der Formel I bzw. Gemische von I mit III lassen sich in weiten Grenzen einsetzen, die beispielsweise von 0,1 (Detergentien) -50% (alkoholische Lösungen) in Kompositionen reichen können, ohne dass diese Werte jedoch Grenzwerte darstellen sollen, da der erfahrene Parfümeur auch mit noch geringeren Konzentrationen Effekte erzielen oder aber mit noch höheren Dosierungen, z.B. mit bis zu 40% neuartige Komplexe aufbauen kann. Die bevorzugten Konzentrationen bewegen sich zwischen 0,5 und 20%. Die mit I bzw. I + III hergestellten Kompositionen lassen sich für alle Arten von parfümierten Verbrauchsgütern einsetzen (Eaux de Cologne, Eaux de Toilette, Extraits, Lotionen, Crèmes, Shampoos, Seifen, Salben, Puder, Zahnpasten, Mundwässer, Desodorantien, Detergentien, Tabak, etc.).
- 25
- 30
- 35 Die Verbindungen I bzw. die Gemische I + III können demgemäss bei der Herstellung von Kompositionen und - wie obige Zusammenstellung zeigt - unter Verwendung einer breiten Palette bekannter Riechstoffe, verwendet werden.

Bei der Herstellung solcher Kompositionen können die oben aufgeführten bekannten Riechstoffe nach (dem Parfümeur bekannter). Art und Weise verwendet werden, wie z.B. aus W.A. Poucher, Perfumes, Cosmetics and Soaps 2, 7. Auflage, 5 Chapman und Hall, London, 1974 hervorgehend.

Als Geschmackstoffe können die Verbindungen I beispielsweise zur Erzeugung bzw. Verbesserung, Verstärkung, Steigerung oder Modifizierung von Frucht- (z.B. Melone, 10 Pfirsich, Aprikose) oder Beerenaromen, insbesondere Himbeeraromen, oder von Schokoladearomen (Ia + III) in Nahrungsmitteln (Joghurt, Süßwaren, etc.); in Genussmitteln (Tee, Tabak, etc.) und Getränken (Limonaden etc.) verwendet werden.

15

Die ausgeprägten geschmacklichen Qualitäten der Verbindungen I ermöglichen die Verwendung in geringen Konzentrationen. Eine geeignete Dosierung umfasst beispielsweise den Bereich von 0,01 - 100 ppm, vorzugsweise von 0,1 - 20 20 ppm im Fertigprodukt, d.h. dem aromatisierten Nahrungsmittel, Genussmittel oder Getränk.

Bei der Aromatisierung von beispielsweise Tabak kann die Dosierung jedoch auch höher liegen und einen grösseren 25 Bereich umfassen, beispielsweise den Bereich von 1 bis 1000 ppm, vorzugsweise 50-500 ppm.

Die Verbindungen können auf übliche Weise mit den für Geschmackstoffkompositionen verwendeten Bestandteilen vermischt bzw. solchen Aromen zugesetzt werden. Unter den 30 erfindungsgemäss verwendeten Aromen werden Geschmackstoffkompositionen verstanden, die sich auf an sich bekannte Art verdünnen bzw. in essbaren Materialien verteilen lassen. Sie enthalten beispielsweise etwa 0,1-10, insbesondere 35 0,5-3 Gew.%. Sie können nach an sich bekannten Methoden in die üblichen Gebrauchsformen, wie Lösungen, Pasten oder Pulver übergeführt werden. Die Produkte können sprühgetrocknet, vakuumgetrocknet oder lyophilisiert werden.

Die bei der Herstellung solcher Aromen zweckmässigerweise verwendeten bekannten Aromastoffe sind entweder in der obigen Zusammenstellung bereits enthalten oder können leicht der Literatur entnommen werden, wie z.B. J. Merory, 5 Food Flavorings, Composition, Manufacture and Use, Second Edition, The Avi Publishing Company, Inc., Westport, Conn. 1968, oder G. Fenaroli, Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, Second Edition, Volume 2, CRC-Press, Inc. Cleveland, Ohio, 1975.

10

Für die Herstellung solcher üblicher Gebrauchsformen kommen beispielsweise folgende Trägermaterialien, Verdickungsmittel, Geschmacksstoffverbesserer, Gewürze und Hilfsingredientien, etc. in Frage:

15

Gummi arabicum, Tragant, Salze oder Brauereihefe, Alginate, Carrageen oder ähnliche Absorbentien; Indole, Maltol, Dienale, Gewürzoleoresine, Raucharomen; Gewürznelken, Diacetyl, Natriumcitrat; Mononatriumglutamat, 20 Dinatriuminosin-5'-monophosphat (IMP), Dinatriumguanosin-5-phosphat (GMP); oder spezielle Aromastoffe, Wasser, Aethanol, Propylenglykol, Glycerin.

25

30

35

Beispiel 13,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol (Ia)

- 5 In einer für Grignard-Reaktionen üblichen Apparatur werden 0,72 g (= 29,8 mg-Atome) Magnesium in 3 ml absolutem Aether vorgelegt. Unter Rühren werden anschliessend 5,0 g (= 33,1 mMol) 1-Brom-2-methylbutan (90%ig) in 5 ml absolutem Aether so zugetropft, dass der Aether ständig siedet.
- 10 Nach Beendigung der Zugabe des Bromids wird noch 30 Minuten bei Rückflusstemperatur gehalten, dann auf 10°C abgekühlt und einer Lösung von 2,92 g (= 29,8 mMol) 2-Methyl-2-pental in 3 ml absolutem Aether zugetropft. Die exotherme Reaktion lässt die Temperatur bis auf 25°C steigen.
- 15 Nach einer weiteren Stunde Rückflussieren wird das Reaktionsprodukt mit gestossenem Eis und gesättigter Ammoniumchloridlösung in üblicher Weise aufgearbeitet. Die organische Schicht wird nach Abtrennung der wässrigen Phase mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, anschliessend getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt (4,8 g) wird destilliert und liefert 1,74 g reines 3,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol (Siedepunkt ca. 120°C/12 mmHg, n_D^{20} : 1,4560), das folgende spektrale Daten besitzt:
- IR (flüss. Film): 3350, 2960, 2928, 2876, 1670, 1462, 1378, 1004, 856 cm^{-1} .
- 25 NMR (360 MHz): 0,88 + 0,89 (d+t, 6H), 0,965 (t, 3H); 1,59 (s, 3H); 2,015 (m, 2H), 4,08 (m, 1H); 5,38 (t, 1H)
- MS (70 eV): m/e = 170(3), 155(2), 141(12), 99(78), 81(27), 71(23), 55(28), 43(100).
- 30

Beispiel 24-Methyl-3-decen-5-ol (Ib)

35

In einer für Grignard-Reaktionen üblichen Apparatur werden 2,4 g (= 0,1 g-Atome) Magnesium in 50 ml absolutem Aether vorgelegt. Unter Rühren und Schutzgasatmosphäre

- (Stickstoff) werden anschliessend 15,0 g (= 0,1 Mol) n-Amylbromid in 50 ml absolutem Aether so zugetropft, dass der Aether nach Anspringen der Reaktion ständig schwach siedet. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 Minuten bei
- 5 Rückflusstemperatur gehalten, dann auf 10°C abgekühlt und eine Lösung von 7,85 g (= 0,08 Mol) 2-Methyl-2-pentenal in 20 ml absolutem Aether zugetropft. Zwecks Beendigung der Reaktion wird 12 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach Zersetzung des Grignard-Komplexes mit gesättigter
- 10 Ammoniumchloridlösung und Eis wird die überstehende ätherische Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und anschliessend getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 13,6 g Rohprodukt, die fraktioniert destilliert werden. Man erhält so 8,9 g reines 4-Methyl-3-decen-5-ol
- 15 vom Siedepunkt 103°C/12 mmHg, n_D^{20} : 1,4499.

Spektrale Daten:

- IR: 3340, 2958 + 2924, 2888 + 1858, 1670, 1460, 1024,
20 854 cm^{-1}
- NMR (360 MHz): 0,89 (t, 3H); 0,965 (t, 3H); 1,595 (s, 3H);
2,03 (m, 2H); 3,96 (t, 1H), 5,36 (t, 3H)
- MS: m/e = 170 (M^+ , 6), 155(1), 141(18), 128(2), 109(2),
99(100), 81(19), 71(15), 55(19), 43(42).

25

Beispiel 3

2,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol ((III) + wenig Ib)

- 30 In 500 ml absolutem Aether werden 69,5 g (= 2,9 g-Atome) Magnesium vorgelegt. Anschliessend wird die Lösung von 438 g Isoamylbromid, das gemäss Gaschromatogramm ca. 1,5% n-Amylbromid enthält, in 1,2 l absolutem Aether so zugetropft, dass die exotherme Reaktion den Aether ständig
- 35 beim Siedepunkt hält. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 Minuten bei Rückflusstemperatur gehalten. Die Grignardlösung wird alsdann auf 10°C abgekühlt. Dann werden 236,5 g (= 2,41 Mol) 2-Methyl-2-pentenal in 600 ml absolutem Aether

innert 40 Minuten zugetropft, die Temperatur liegt so dauernd zwischen 10 und 20°C. Zwecks Beendigung der Reaktion wird noch 1 Stunde bei Rückflusstemperatur gehalten. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend auf Eis gegeben, 5 mit wässriger Salzsäure zersetzt, die ätherische Lösung mit Soda und gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen und hierauf getrocknet. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rohprodukt (480 g) wird über 10 eine Widmer-Kolonne fraktioniert destilliert und ergibt 312 g 2,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol (III) vom Siedepunkt 62°/0,05 mmHg, n_D^{25} : 1,4479, das gemäss Gaschromatogramm (Carbowax, 130°) 1,5% 4-Methyl-3-decen-5-ol enthält.

Spektrale Daten (III):

15

IR: 3350, 2956 + 2930, 2866, 1670, 1468, 1386, 1368, 1012, 856 cm^{-1}

NMR (60 MHz): 0,88 + 0,90 (zusammenfallend, 9H); 1,59 (s, 3H); 2,02 (t, 2H); 3,93 (t, 1H); 5,33 (t, 1H)

20 MS: m/e = 170(7), 141(16), 123(4), 99(100), 81(34), 71(19), 55(36), 43(91).

Beispiel 4

25 1:1-Gemisch von 2,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol (III) mit
4-Methyl-3-decen-5-ol (Ib)

Analog Beispiel 1 bis 3 wird zu 1,6 g Magnesium in 20 ml absolutem Aether die Lösung eines Gemisches von 30 5,0 g n-Amylbromid und 5,0 g Isoamylbromid in 40 ml absolutem Aether so zugetropft, dass der Aether ständig siedet. Nach beendeter Zugabe lässt man noch 30 Minuten bei der Rückflusstemperatur des Aethers nachreagieren und arbeitet dann wie in Beispiel 1-3 beschrieben auf. Es 35 werden 8,4 g Rohprodukt erhalten, die nach Destillation im Vakuum 7,7 g eines Gemisches liefern, das gemäss Gaschromatogramm 54% 2,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol und 46% 4-Methyl-3-decen-5-ol enthält (Siedepunkt des Gemisches

97-100°C/12 mmHg).

Beispiel 5

4,6-Dimethyl-3-nonen-5-ol

- 5 In einer für Grignard-Reaktionen üblichen Apparatur werden 28,3 g (1,18 g-Atome) Magnesium in 200 ml Aether vorgelegt. Unter Rühren und Schutzgasatmosphäre (N₂) werden anschliessend 178,1 g (1,18 Mol) 2-Brompentan in 500 ml absolutem Aether so zugetropft, dass der Aether nach An-
10 springen der Reaktion ständig schwach siedet. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 Minuten bei Rückflusstemperatur gehalten, dann auf 10°C abgekühlt und eine Lösung von 96,1 g (0,98 Mol) 2-Methyl-2-pentenal in 300 ml Aether während 30 Minuten so zugetropft, dass die Reaktions-
15 temperatur ständig zwischen 10° und 20° liegt. Zwecks Beendigung der Reaktion wird noch eine Stunde rückflusiert, dann der Grignard-Komplex mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und Eis zersetzt, die überstehende ätherische Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung ge-
20 waschen und anschliessend getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 176 g Rohprodukt, die fraktioniert destilliert werden. Man erhält so 119 g (71,4%) olfaktisch gutes 4,6-Dimethyl-3-nonen-5-ol vom Siedepunkt 92°C/12 mm Hg.

25

Spektrale Daten:

- IR: 3380, 2958, 2924, 2865, 1670, 1460, 1378, 1300, 1005, 854.
- 30 NMR: 0,70 - 1,20 (2t und 1d, gegenseitig überlagert, 9H); 1,58 (s, 3H), 2,02 (m, 2H); 3,67 (m, 1H); 5,34 (t, J \sim 6,5, 1H).
- MS: 170 (M⁺, 2), 141(2), 128(3), 123(1), 109(1), 99(100), 81(25), 71(12), 55(11), 43(72).
- 35 Geruch: grün (Liguster), fruchtig-würzig, fettig, kakaoartig.

Beispiel 64-Methyl-3-nonen-5-ol

Analog Beispiel 5 wird das Grignardreagens [29,1 g (1,2 g-Atom) Magnesium in 300 ml Aether und 164 g (1,2 Mol) Butylbromid in 500 ml Aether] mit 98,15 g (1 Mol) 2-Methyl-2-pentenal in 200 ml Aether umgesetzt. Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes (195,2 g) über eine 20 cm-Widmerkolonne ergibt 124,2 g (79,5%) olfaktisch gutes 4-Methyl-3-nonen-5-ol vom Siedepunkt 89-90°/12 mm Hg.

10

Spektrale Daten:

IR: 3350, 3958, 3925, 2870, 2858, 1670, 1460, 1380, 1305, 1110, 1050, 1002, 855.

15 NMR: 0,80 - 1,20 (2t, 6H); 1,60 (s, 3H); 2,02 (m, 2H); 3,98 (t, J ~ 6,5, 1H); 5,36 (t, J ~ 6,5, 1H).

MS: 156 (M⁺, 2), 127(8), 114(2), 99(36), 81(16), 71(12), 57(12), 55(16), 43(100), 41(25).

Geruch: fettig, grün, diffusiv ("montant").

20

Beispiel 74,7-Dimethyl-3-octen-5-ol

Analog Beispiel 5 wird das Grignard-Reagens, welches durch Reaktion von 11,8 g (0,49 g-Atome) Magnesium in 50 ml Aether und 67,13 g (0,49 Mol) Isobutylbromid in 250 ml Aether erhalten wurde, mit 40,0 g (0,41 Mol) 2-Methyl-2-pentenal in 100 ml Aether umgesetzt. Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes (94 g) über eine 20 cm-Widmerkolonne ergibt 44,4 g (69,4%) olfaktisch gutes 4,7-Dimethyl-3-octen-5-ol vom Siedepunkt 47-48°/0,04 mm Hg.

30

Spektrale Daten:

IR: 3350, 2958, 2930, 2865, 1670, 1468, 1383, 1367, 1305, 1050, 1000, 856.

35

NMR: 0,80 - 1,20 (1d + 1t, 9H); 1,60 (s, 3H); 2,02 (m, 2H); 4,08 (t, J ~ 6,5, 1H); 5,37 (t, J ~ 6,5, 1H).

MS: 156 (M⁺, 9); 127(24), 114(16), 109(6), 99(100),

81(32), 71(26), 55(19), 43(80), 41(43).

Geruch: grün mit erdig-muffiger Nebennote.

Beispiel 8

5 4,6-Dimethyl-3-octen-5-ol

Analog Beispiel 5 wird das Grignard-Reagens, welches durch Reaktion von 18,7 g (0,77 g-Atom) Magnesium in 100 ml Aether und 105,4 g (0,77 Mol) 2-Brombutan in 300 ml Aether erhalten wurde, mit 62,72 g (0,64 Mol) 2-Methyl-2-pentenal
10 in 200 ml Aether umgesetzt. Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes (98,8 g) über eine 20 cm-Widmerkolonne ergibt 68,4 g (68,5%) olfaktisch gutes 4,6-Dimethyl-3-octen-5-ol vom Siedepunkt 83°/12 mm Hg.

15 Spektrale Daten:

IR: 3400, 2960, 2930, 2870, 1670, 1460, 1378, 1300, 1035, 1000, 858.

NMR: 0,70 - 1,10 (2t + 1d, gegenseitig überlagert, 9H);
20 1,58 (s, 3H); 2,02 (m, 2H); 3,68 (m, 1H); 5,37 (t, J ~ 6,5, 1H).

MS: 156 (M⁺, 1), 109(1), 99(54), 81(20), 71(10), 57(12), 55(15), 43(100), 41(22), 39(7).

Geruch: frisch, grün, krautig.

25

Beispiel 9

4-Methyl-6-äthyl-3-octen-5-ol

Analog Beispiel 5 wird das Grignard-Reagens, welches durch Reaktion von 29,4 g (1,21 g-Atom) Magnesium in 200 ml
30 Aether und 183 g (1,21 Mol) 3-Brom-pentan in 400 ml Aether erhalten wird, mit 98,0 g (1,0 Mol) 2-Methyl-2-pentenal umgesetzt. Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes (159,3 g) über eine 20 cm-Widmerkolonne ergibt 95,5 g (56,2%) olfaktisch gutes 4-Methyl-6-äthyl-3-octen-5-ol vom
35 Schmelzpunkt 92-93°/12 mm Hg.

Spektrale Daten:

IR: 3400, 2960, 2930, 2870, 1670, 1460, 1378, 1300, 1040, 1010, 910, 855.

5 NMR: 0,70 - 1,10 (3t, gegenseitig überlagert, 9H); 1,60 (s, 3H); 2,08 (m, 2H); 3,80 (m, 1H); 5,33 (t, $J \sim 6,5$, 1H);

MS: 170 (M^+ , 1) 141(0,5); 99(71), 81(24); 71(18); 57(12), 55(22), 43(100), 41(28).

10 Geruch: fruchtig, kakao-artig, Aspekte von Maraschino.

Beispiel 104-Methyl-7-äthyl-3-nonen-5-ol

15

Analog Beispiel 5 wird das Grignardreagens, welches durch Reaktion von 11,4 g (0,47 g-Atom) Magnesium in 100 ml Aether und 77,6 g (0,47 Mol) 1-Brom-2-äthylbutan in 400 ml Aether erhalten wurde, mit 38,4 g (0,39 Mol) 2-Methyl-2-pentenal umgesetzt. Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes (79,8 g) über eine 15 cm-Widmerkolonne ergibt 29,9 g (40,3%) olfaktisch gutes 4-Methyl-7-äthyl-3-nonen-5-ol vom Siedepunkt 105-106°/12 mm Hg.

25 Spektrale Daten:

IR: 3350, 2955, 2920, 2865, 1670, 1460, 1378, 1300, 1002, 853.

30 NMR: 0,70 - 1,10 (3t, gegenseitig überlagert, 9H); 1,60 (s, 3H); 2,05 (m, 2H); 4,10 (m, 1H); 5,38 (t, $J \sim 6,5$, 1H).

Geruch: fruchtig, grün, blumig.

35 In den folgenden Formulierungsbeispielen steht A für ein Gemisch folgender Zusammensetzung: 98% III, 1,5% Ib und 0,5% Ia.

Beispiel 11Parfümerie-Base Richtung modernes Cologne

	<u>Gewichtsteile</u>
5 Myrascone® (2-Aethyl-3,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester)	80
Galaxolide 50® IFF (50%ig)	60
Hydroxycitronellal	60
10 Madrox® (1-Methyl-1-methoxycyclododecan)	60
Sandela® (3-Isocamphyl-5-cyclohexanol)	60
Bergamotteöl	30
Fichtennadelöl	40
Keton-Moschus	
15 Givescone® (2-Aethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester)	20
3-Prenyl-isocaranon	20
Petitgrainöl Paraguay	15
p-Menthan-8-thiol-3-on	5
20 Baummoos Absolue	5
Propylenglykol	<u>450</u>
	965

Ein Zusatz von 35 Teilen des neuen Gemischs A bringt diesem Cologne sehr viel mehr Leben, mehr Volumen; die Komposition wirkt kräftig fruchtig-würzig und zugleich ausgesprochen charmant, bezaubernd.

Beispiel 12

30

Parfümerie-Base in Richtung Calèche®

	<u>Gewichtsteile</u>
Hydroxycitronellal	250
35 Vetivenylacetat	100
Bergamotteöl	100
Sandela® Giv	100
Phenyläthylalkohol	60

	Isoraldeine [®] Giv (Isomethyl- α -jonon)	60
	Jasmin synth.	50
	Rhodinol	50
	Keton-Moschus	30
5	Ylangöl	20
	Dodecanal (10% in DPG)	20
	Cumarin	10
	Undecanal (10% in DPG)	10
	Dipropylenglykol (DPG)	<u>80</u>
10		950

Der Zusatz von 50 Gewichtsteilen des neuen Substanzgemisches A zu obiger Komposition ruft in deren Kopfnote eine grössere Weichheit hervor und bewirkt eine angenehm
15 fruchtig-blumige Nuancierung.

Beispiel 13

Parfümerie-Base in Richtung Cabochard[®]

20

	<u>Gewichtsteile</u>
Isoraldeine	200
Ambrette-Moschus	100
Phenyläthylalkohol	100
25 Bergamotteöl	100
Baummoos	50
Vetivenylacetat	50
Jasmin synth.	50
Patchouliöl	40
30 Rhodinol	40
Eugenol	40
Sandela [®] Giv	40
α -Hexylzimaldehyd	40
Madrox [®]	30
35 Civette synth. (10% in Dipropylenglykol [DPG])	20
Styrallylacetat	20
Castoreum synth.	2
Isobutylchinolin (10% in DPG)	10

	Hydroxycitronellal	50
	Undecylenaldehyd (10% in DPG)	10
	Zitronenöl	5
	γ-Undecalacton	2
5	Labdanum-Resinoid	<u>1</u>
		1000

Fügt man zu obiger Komposition 100 Gewichtsteile des neuen Gemisches A, so wirkt die neue Komposition durch ihre blumig-fruchtige Tendenz sehr viel interessanter und besitzt eindeutig mehr Diffusion. Im Fond kommt eine grössere Süsse zur Geltung, die die etwas trockene Fondnote der Grundkomposition wesentlich verbessert.

15

Beispiel 14Parfümerie-Base in Richtung grün-blumig

		<u>Gewichtsteile</u>
20	Hydroxycitronellal	250
	Methyldihydrojasmonat	250
	Propylenglykol	200
	Bergamotteöl	100
	Citronellol	50
25	p-Menthan-8-thiol-3-on 1°/oo	10
	Mandarinenöl	10
	Galbanumöl	10
	Jasmin synth.	10
	Palmarosaöl	10
30	Mastix-Absolue	5
	Geraniumöl Bourbon	5
	Cyclamenaldehyd	5
	Corianderöl	5
	Phenoxyäthylisobutyrat	5
35	cis-3-Hexenol (10% in Propylenglykol)	5
	Basilikumöl	3
	Cassis-Knospenöl (absolut)	<u>2</u>
		935

Gibt man zu obiger grün-blumigen Base 65 Teile der neuen Substanz Ia, so tritt die Muguet- und Flieder-Note viel deutlicher hervor. Die Komposition wirkt nach Zusatz von Ia äusserst harmonisch.

5

Beispiel 15Parfümerie-Komposition in Richtung Fougère

	<u>Gewichtsteile</u>
10	
Lavendelöl	210
Amylsalicylat	200
Baummoos-Absolue (50% in Dipropylenglykol)	100
Citronellol	100
15 Geraniol	80
Ambrette-Moschus	80
Bergamotteöl	80
α -Jonon	80
α -Amylzimtaldehyd	25
20 Eugenol	20
Metambrate [®] Giv (1-Acetoxy-1-methyl-2-sec.butyl-cyclohexan)	<u>25</u>
	1000

25 Setzt man obiger Base 20% des neuen Gemisches A zu, so wird zwar die Lavendelnote gedämpft, die Veilchen-Kopfnote wirkt jedoch als sehr interessantes neues Fougère-Element. Der Fond wirkt sehr viel süsser und blumiger.

30

Beispiel 16Parfümerie-Komposition in Richtung Chypre

	<u>Gewichtsteile</u>
35 Madrox [®] Giv	200
Bergamotteöl	150
Hydroxycitronellal	100
Citronellol	80

Petitgrainöl	60
Musk 174 [®] Naarden	60
Corianderöl	40
Galbanumöl	40
5 Zedernholzöl	40
Patchouliöl	40
Zitronenöl	40
Elemiöl	10
Eichenmoos	25
10 Fichtennadelöl Pumillon	<u>110</u>
	995

Setzt man obiger Base 15 Gewichtsteile der neuen Verbindung Ib zu, so wird die Citrus-Bergamotte-Note sehr vorteilhaft unterstrichen. Die Galbanum-Note wirkt nun "angenehm eingekleidet".

Beispiel 17

20 Parfümerie-Komposition mit allgemein blumiger Note

	<u>Gewichtsteile</u>
Dipropylenglykol	200
Limonen	150
25 α -Jonon	60
Citronellol	50
Linalool	50
Vertofix [®]	50
Galaxolide 50 [®]	50
30 Benzylacetat	30
Myräscone [®] Giv	30
Jasmin synth.	20
Keton-Moschus	20
Phenyläthyltiglat	20
35 Weihrauch odor. (50% in Propylenglykol)	15
Citronellylacetat	10
cis-3-Hexenylacetat (10% in Propylenglykol)	10
Ylangöl	10

	Ylang synth.	10
	Zitronenöl	15
	2,2,8-Trimethyl-7-nonen-3-ol	15
	γ -Undecalacton	5
5	Cyclamenaldehyd	5
	Galbanum	5
	Sandelholzöl	5
	Jonquille absolut (10% in Propylenglykol)	5
	Ciste Labdanumöl	5
10	Adoxal (2,6,10-Trimethyl-9-undecen-1-al) (10% in Propylenkol)	<u>5</u>
		830

Gibt man zu obiger blumigen Base 170 Teile der neuen Substanz Ia, entsteht ein ausgesprochen "kosmetischer Effekt" in der neuen Komposition, welche letztere nun gleichzeitig viel diffusiver, frischer und lieblicher wirkt.

Beispiel 18

20

Parfümerie-Base in Richtung Gardenia

	<u>Gewichtsteile</u>	
	Hydroxycitronellal	150
25	Bergamotteöl	140
	α -Jonon	100
	α -Amylzimtaldehyd	85
	Heliotropin	80
	Styrallylacetat	80
30	Ylang-Ylang-Oel	80
	Benzylacetat	80
	Phenyläthylalkohol	80
	Linalool	80
	γ -Nonalacton (10% in Dipropylenglykol)	20
35	Jasmin synth.	15
	γ -Undecalacton (10% in Dipropylenglykol)	<u>10</u>
		1000

Der Zusatz von 15% des neuen Gemisches A zu obiger Grund-Komposition lässt deren Kopfnote wesentlich voller erscheinen. Man beobachtet eine eindeutig erhöhte Diffusion bei gleichzeitiger Aenderung von spitzigem Gardenia zu einem leicht veilchenartigen, weicher-blumigen Geruch, der sich sehr gut für Kosmetika eignet.

Beispiel 19

10 Fruchtige Base

	<u>Gewichtsteile</u>
Limonen	500
Linalool	200
15 cis-3-Hexenylbenzoat	60
Benzylacetat	40
Citronellol	30
2,2,8-Trimethyl-7-nonen-3-ol	30
cis-3-Hexenylacetat (10% in DGP)	20
20 Phenyläthyltiglat	20
γ-Undecalacton	10
Citronellylacetat	<u>10</u>
	920

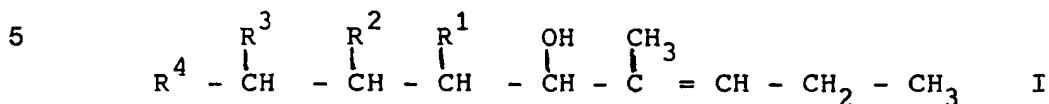
25 Der Zusatz von 80 Gewichtsteilen des neuen Gemisches A zu obiger Komposition führt zu einer äusserst interessanten Bereicherung der Citrusfruchtnote; die neue Komposition wirkt weniger hart, ohne dass der Eigengeruch der neuen Substanz durchdringt.

30

35

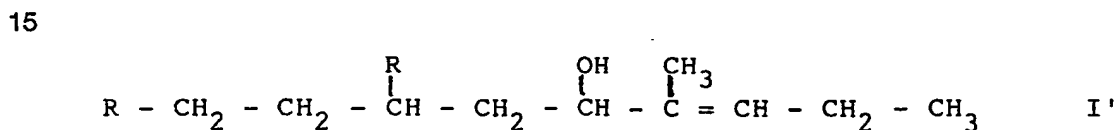
Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel



10 worin eines der Symbole R^1 , R^2 und R^3 für Methyl oder Äthyl und die anderen für Wasserstoff stehen und R^4 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, wobei im Falle $R^1 = R^2 =$ Wasserstoff und $R^3 =$ Methyl, R^4 Wasserstoff darstellt.

2. Verbindungen der Formel



20 worin das eine Symbol R für Methyl und das andere für Wasserstoff steht.

3. 3,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol.

4. 4-Methyl-3-decen-5-ol.

25

5. 4,6-Dimethyl-3-nonen-5-ol.

6. 4-Methyl-3-nonen-5-ol.

30

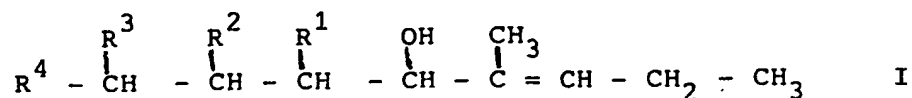
7. 4-Methyl-6-äthyl-3-octen-5-ol.

8. 3,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol bzw. 4-Methyl-3-decen-5-ol im Gemisch mit 2,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol.

35

9. Eine Verbindung, ausgewählt aus 4,7-Dimethyl-3-octen-5-ol, 4,6-Dimethyl-3-octen-5-ol, 4-Methyl-6-äthyl-3-nonen-5-ol, 4-Methyl-7-äthyl-3-nonen-5-ol, 4,8-Dimethyl-3-decen-5-ol.

10. Verbindungen der Formel



5

worin eines der Symbole R^1 , R^2 und R^3 für Methyl oder Aethyl und die anderen für Wasserstoff stehen und R^4 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, wobei im Falle $R^1 = R^2 =$ Wasserstoff und $R^3 =$ Methyl, R^4 Wasserstoff

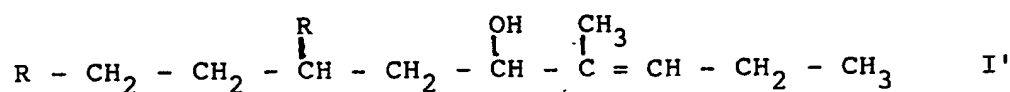
10

darstellt,

als Riech- und/oder Geschmacksstoffe.

11. Verbindungen der Formel

15



20

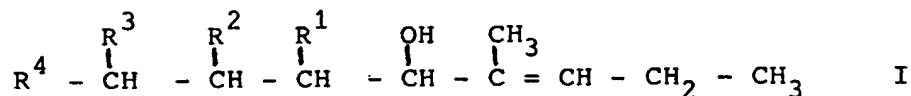
worin das eine Symbol R für Methyl und das andere für Wasserstoff steht,

als Riech- und/oder Geschmacksstoffe.

12. 3,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol bzw. 4-Methyl-3-decen-5-ol im Gemisch mit 2,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol als Riech-
25 und/oder Geschmacksstoffe.

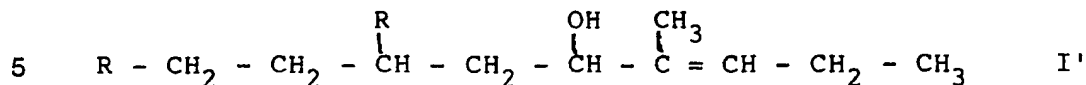
13. Riech- und/oder Geschmacksstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel

30



worin eines der Symbole R^1 , R^2 und R^3 für Methyl oder Aethyl und die anderen für Wasserstoff stehen und R^4 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, wobei im Falle $R^1 = R^2 =$ Wasserstoff und $R^3 =$ Methyl, R^4 Wasserstoff
35 darstellt.

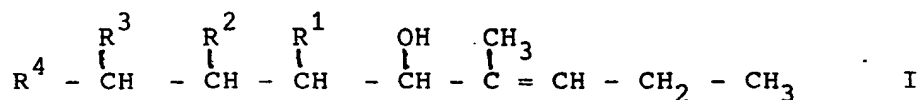
14. Riech- und/oder Geschmackstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel



worin das eine Symbol R für Methyl und das andere für Wasserstoff steht.

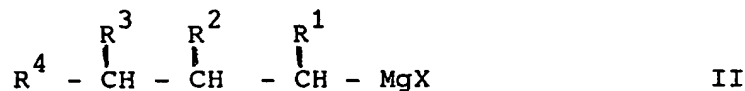
10 15. Komposition gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie 3,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol und/oder 4-Methyl-3-decen-5-ol und 2,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol enthält.

16. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



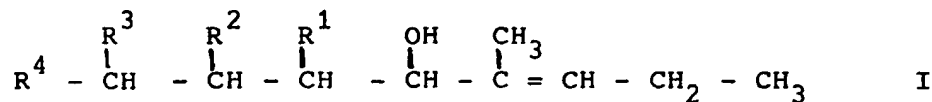
20 worin eines der Symbole R^1 , R^2 und R^3 für Methyl oder Aethyl und die anderen für Wasserstoff stehen und R^4 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, wobei im Falle $R^1 = R^2 =$ Wasserstoff und $R^3 =$ Methyl, R^4 Wasserstoff darstellt,

25 dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Methyl-2-pentenal mit einer Verbindung der Formel



30 worin R^1 bis R^4 obige Bedeutung besitzen und X für Halogen steht,
umsetzt.

17. Verwendung von Verbindungen der Formel



5

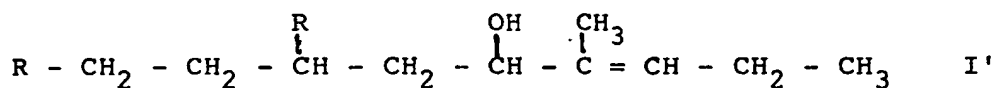
worin eines der Symbole R^1 , R^2 und R^3 für Methyl oder Aethyl und die anderen für Wasserstoff stehen und R^4 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, wobei im Falle $R^1 = R^2 =$ Wasserstoff und $R^3 =$ Methyl, R^4 Wasserstoff darstellt;

10

als Riech- und/oder Geschmackstoffe.

18. Verwendung von Verbindungen der Formel

15



worin das eine Symbol R für Methyl und das andere für Wasserstoff steht,

20

als Riech- und/oder Geschmackstoffe.

19. Verwendung von 3,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol und/oder 4-Methyl-3-decen-5-ol im Gemisch mit 2,6-Dimethyl-6-nonen-5-ol als Riech- und/oder Geschmackstoffe.

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0045453

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 5836

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
DX	BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT, 43. Jahrgang, Band III, 1910, Seiten 2330-2333, Nr. 370 Berlin, DE. E. BJELOUSS: "Über die Einwirkung der Grignardschen Verbindungen auf Methyl-äthyl-acrolein und über die Herstellung einiger Diolefine" * Seite 2331; Absätze 4,7 *	1,9, 10,13, 16,17	C 07 C 33/03 C 11 B 9/00 A 23 L 1/221 A 61 K 7/46 C 07 C 29/40
	--		
	CH - A - 554 937 (GIVAUDAN) * Spalte 2, Formula II; Anspruch *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
	--		
	DE - A - 2 725 965 (KURARAY) * Ansprüche *	1	C 07 C 33/03 C 11 B 9/00 A 23 L 1/226

			KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	23-10-1981	DELHOMME	